

51

Int. Cl.:

C 23 c 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 48 b, 9/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2043 964

Aktenzeichen: P 20 43 964.9

Anmeldetag: 4. September 1970

Offenlegungstag: 29. April 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 8. September 1969

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 856193

54

Bezeichnung: Verfahren zum Alitieren von Gegenständen aus Nickel, Kobalt oder deren Legierungen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Howmet Corp., Greenwich, Conn. (V. St. A.)

Vertreter: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Puls, G., Dipl.-Ing.; Pechmann, E. von, Dr.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Schwartz, Charles W., Whitehall; Martini, Richard W., Scotia; N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2043964

1A-38 494

2043964

B e s c h r e i b u n g
zu der Patentanmeldung

HOWMET CORPORATION,

475, Steamboat Road, Greenwich, Connecticut, USA

betreffend:

"Verfahren zum Alitieren von Gegenständen aus Nickel, Kobalt
oder deren Legierungen"

Die Erfindung betrifft ein zweistufiges Diffusionsverfahren, wobei in der ersten Stufe im Einsatz Chrom oder Wolfram in feinverteilter Form, gemischt mit einem Aluminiumoxid-füllstoff und einem Energie liefernden Mittel für die Diffusion zur Anwendung gelangt. In der zweiten Stufe erfolgt die Alitierung unter Verwendung eines Einsatzgemisches von Aluminium und Aluminiumoxid, gegebenenfalls mit einem Energie liefernden Mittel in feinverteilter Form. Die erste Schicht dient sozusagen als Sperrschicht zur Konzentration des Aluminiums in der Oberflächenzone.

Das erfindungsgemäße Verfahren der Alitierung, also der Eindiffusion von Aluminium in die Oberfläche, von Metallgegenständen führt zu deren Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und Zunderfestigkeit bei hohen Temperaturen und/oder in korrosiven Atmosphären, wie sie beispielsweise in Verbrennungsmotoren oder Turbinen herrschen. Durch Alitieren der Oberflächen von Gegenständen aus hoch nickel- oder kobalt-

- 2 -

109818/1251

- 2 -

haltigen Legierungen, insbesondere Edelstählen, wird die Temperaturwechselbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit und andere physikalische und mechanische Eigenschaften merklich verbessert.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Alitierung wird der zu behandelnde Metallgegenstand auf eine Temperatur über 1000°C in einem Einsatzpulver erhitzt, welches Aluminium und Aluminiumoxide vorzugsweise in Gegenwart einer geringen Menge eines Halogenids, wie Ammoniumchlorid oder -fluorid, enthält, wobei die Erhitzung in nicht oxidierender Atmosphäre etwa 4 bis 10 h dauert.

Bei der Alitierung diffundiert Aluminium in die Oberfläche im allgemeinen in eine Tiefe von etwa 10 bis 20 μm , wobei die Diffusionstiefe etwas von der Zeit und der Temperatur der Wärmebehandlung und des Aluminiumgehalts des Einsatzgutes abhängt. Die Konzentration des diffundierten Aluminiums sinkt mit zunehmender Schichtstärke etwa proportional.

Da jedoch bekanntlich die die Korrosionsbeständigkeit und Zunderfestigkeit verbessernde Aluminiumkonzentration in der Oberflächenzone durch langsames Eindiffundieren in den Gegenstand abnimmt, wäre es wünschenswert, das Aluminium in der Einsatzschicht in unmittelbarer Nähe der Oberfläche des Gegenstands ohne übermäßiger Diffusion in das Innere des Gegenstands zu erhalten. Dies wird erfindungsgemäß erreicht, wobei auch eine bessere Verbindung zwischen der Diffusionsschicht und dem Kern des Metallgegenstands erreicht wird. Eine Vielzahl von Verbindungen werden innerhalb der Diffusionsschicht gebildet, wodurch auch die Korrosionsbeständigkeit bei höherer Temperatur verbessert wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Sonderlegierung, vorzugsweise eine Nickel- oder Kobaltlegierung nach einem Einsatzverfahren inchromiert oder mit einer

- 3 -

109818/1251

Wolframdifffusionsschicht versehen, die im folgenden als erste Diffusionsschicht bezeichnet werden soll. Daraufhin wird der mit dieser Sperrschicht aus Chrom oder Wolfram versehene Gegenstand neuerlich eingesetzt und in üblicher Weise alitiert. Die Aluminiumdiffusion ist nun durch diese Sperrschicht auf den Oberflächenbereich des Gegenstands beschränkt, wodurch eine Einsatzschicht mit wesentlich verbesserter Korrosionsbeständigkeit bei hoher Temperatur selbst in Gegenwart von hoch korrosiven Gasen gebildet wird.

Bei dem erfindungsgemäßen zweistufigen Diffusionsverfahren soll die erste oder Sperrschicht eine Stärke von etwa 2,5 bis 12,5 μm haben und die zweite Diffusionsschicht 25 bis 125 μm , vorzugsweise 38 bis 76 μm betragen.

Zur Herstellung der ersten Diffusionsschicht wird ein Einsatzpulver, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% Chrom oder Wolfram, Rest ein Füllstoff, vorzugsweise Aluminiumoxid und ein Halogenid als Energie-lieferndes Mittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% des Einsatzpulvers angewandt. Als Halogenid bevorzugt man das Ammoniumchlorid oder -fluorid. Die Diffusion wird in inerter oder reduzierender Atmosphäre, z.B. in Wasserstoff oder Argon, bei einer Temperatur zwischen 925 und 1100°C (1700 bis 2000°F) durchgeführt, wobei die Diffusionszeit verkehrt proportional der Temperatur ist, bis die gewünschte Stärke der Diffusionsschicht, nämlich etwa 2,5 bis 12,5 μm (0,1 bis 0,5 mil) erreicht wird.

Das Einsatzpulver bei der Alitierung kann Aluminium in einem Mengenanteil von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, Rest Füllstoff, vorzugsweise Aluminiumoxid, enthalten. Obzwar es nicht wesentlich ist, ein Energie-lieferndes Mittel anzuwenden, wie Ammoniumchlorid oder -fluorid, so können doch etwa 0,01 bis

5 Gew.-%, bezogen auf das Einsatzpulver, angewandt werden. In Wasserstoffatmosphäre oder unter Schutzgas erfolgt nun bei einer Temperatur zwischen 980 und 1100°C die Alitierung in einer solchen Zeit, daß die gesamte Schichtstärke nunmehr zwischen 25 und 125 μ m, vorzugsweise zwischen 38 und 76 μ m liegt. Diese Schichtstärken werden bei dem erwähnten Einsatzpulver in etwa 9 bis 10 h erreicht.

Dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Gegenstände aus folgenden Legierungen unterzogen werden.

Legierungszusammensetzung:

Legierung A: 70 Gew.-% Ni, 12 Gew.-% Cr, 5 Gew.-% W, 5 Gew.-% Al, 3,5 Gew.-% Mo, 2,5 Gew.-% Ti, Nb, Ta, Rest Fe, C, Mn, Si.

Legierung B: 60 Gew.-% Co, 20 Gew.-% Cr, 10 Gew.-% W, 2 Gew.-% Nb, 1 Gew.-% Ni, Rest Fe, C, Mn, Si.

Legierung C: 0,08 Gew.-% C, 0,75 Gew.-% Mn, 0,75 Gew.-% Si, 19 Gew.-% Cr, 19,5 Gew.-% Co, 4 Gew.-% Mo, 2,9 Gew.-% Ti, 2,9 Gew.-% Al, 4,0 Gew.-% Fe, Rest Ni.

Legierung D: 0,12 Gew.-% C, 0,15 Gew.-% Mn, 0,4 Gew.-% Si, 13 Gew.-% Cr, 4,5 Gew.-% Mo, 0,6 Gew.-% Ti, 6,0 Gew.-% Al, 1,0 Gew.-% Fe, 2,25 Gew.-% Cb, Rest Ni.

Als Einsatzmaterial für die Inchromierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man z.B. ein Pulvergemisch, enthaltend 10 kg Chrom, 100 kg Aluminiumoxid und 0,2 kg Ammoniumchlorid oder für das Eindiffundieren von Wolfram ein Pulvergemisch aus 8 kg Wolfram, 100 kg Aluminiumoxid und 2 kg Aluminiumfluorid anwenden.

Die Alitierung geschieht beispielsweise mit folgendem Einsatz-

- 5 -

material: 5 kg Aluminium und 100 kg Aluminiumoxid oder 7 kg Aluminium, 100 kg Aluminiumoxid und 0,2 kg Ammoniumchlorid.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die aus den Legierungen A bis D hergestellten Gegenstände in das Einsatzmaterial für die Eindiffusion von Chrom oder Wolfram, wie oben angegeben, gepackt und 5 h auf 1035°C (1900°F) in Wasserstoffatmosphäre gehalten. Bei der Inchromierung erhielt man eine Stärke der Diffusionsschicht von etwa $7,6\text{ }\mu\text{m}$ ($0,3\text{ mil}$). Die Alitierung der Gegenstände aus der Kobaltlegierung erfolgt in 10 h bei 1060°C in Wasserstoffatmosphäre und der Gegenstände aus den Nickellegierungen in 9 h. Dicke der Diffusionsschicht 38 bis $76\text{ }\mu\text{m}$.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch anstelle der oben angegebenen Nickel- oder Kobaltlegierungen auf Gegenstände aus Sonderlegierungen auf der Basis von Nickel oder Kobalt angewandt werden, deren Korrosionsbeständigkeit bei hoher Temperatur und auch gegenüber Rotbrüchigkeit, also nachteilige Beeinflussung durch Schwefel in korrodierenden Gasen, wesentlich verbessert werden.

Im Rahmen des Einsatzmaterials wird unter dem Begriff "Pulver" oder "in feinverteilter Form" aus Wolfram, Chrom- oder Aluminium Teilchen mit einer Körnung vorzugsweise

$< 5\text{ }\mu\text{m}$ verstanden und insbesondere ein Material angewandt, welches $< 100\text{ }\mu\text{m}$ ist, also auch Füllstoffe, insbesondere Aluminiumoxid mit einer Körnung zwischen 5 und $100\text{ }\mu\text{m}$.

PATENTANSPRÜCHE :

- 6 -

109818/1251

1A-38 494

2043964

- 8 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Alitieren von Gegenständen aus Nickel oder Kobalt oder hoch nickel- oder kobalthaltigen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man zuerst auf die Gegenstände Chrom oder Wolfram aus einem Einsatzmaterial, enthaltend Chrom- bzw. Wolframpulver, einen feinteiligen Füllstoff und gegebenenfalls ein Energie-lieferndes Mittel mit einem Anteil an Chrom bzw. Wolfram zwischen 1 und 3 Gew.-%, aufbringt und diese dazu in nicht-oxidierender Atmosphäre bei einer Temperatur über etwa 925°C solange erhitzt, bis eine Diffusionsschicht von mehr als 2,5 µm erreicht ist, woraufhin man in einem Einsatzmaterial aus 1 bis 10 Gew.-% Aluminium, Rest Füllstoff und gegebenenfalls Energie-lieferndes Mittel, in nicht-oxidierender Atmosphäre bei einer Temperatur von zumindest etwa 980°C ausreichend lange erhitzt, bis die Stärke der Diffusionsschicht > 25 µm ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Füllstoff für die erste Diffusionsstufe Aluminiumoxid verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Energie-lieferndes Mittel für die Diffusion der ersten Stufe ein Halogenid, insbesondere Ammoniumchlorid oder -fluorid, verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man für die erste Diffusionsstufe 0,01 bis 5 Gew.-% Halogenid im Einsatzmaterial anwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, - 7 -

109818/1251

- 7 -

k e n n z e i c h n e t , daß man die erste Diffusionsstufe bei einer Temperatur zwischen 925 und 1100°C durchführt.

6) Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß man als Füllstoff für das Einsatzmaterial der zweiten Diffusionsstufe Aluminiumoxid anwendet.

7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , daß man für die zweite Diffusionsstufe ein Einsatzmaterial mit einem Gehalt von 0,01 bis 5 Gew.-% Ammoniumchlorid oder -fluorid anwendet.

8) Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch g e - k e n n z e i c h n e t , daß man die zweite Diffusionsstufe bei einer Temperatur zwischen 980 und 1100°C durchführt.

109818/1251